

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Dominic PRATT, et al.

GAU:

SERIAL NO:NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: HAIR DYE COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

■ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

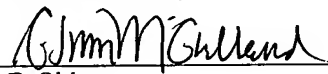
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-269172	September 13, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 3 日  
Date of Application:

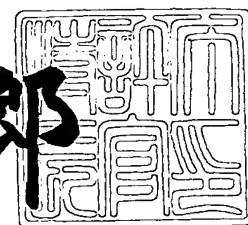
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 2 ]

出      願      人                      花王株式会社  
Applicant(s):                      富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年    7 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 P04261409

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/13

【発明者】

    【住所又は居所】 ドイツ国 6 4 2 9 5   ダームシュタット   ホルツホッフ  
                            フアレー   3 4

    【氏名】           ドミニク   プラット

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0   富士写真フイルム株式会  
                            社内

    【氏名】           川岸   俊雄

【特許出願人】

    【識別番号】       0000000918

    【氏名又は名称】   花王株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】       000005201

    【氏名又は名称】   富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】       1100000084

    【氏名又は名称】   特許業務法人アルガ特許事務所

    【代表者】         有賀   三幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】   164232

    【納付金額】       21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】          明細書   1

    【物件名】          要約書   1

【プルーフの要否】   要

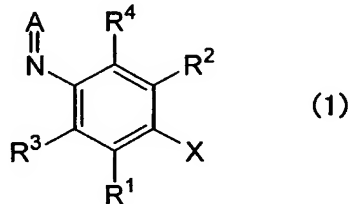
【書類名】 明細書

【発明の名称】 染毛剤組成物

【特許請求の範囲】

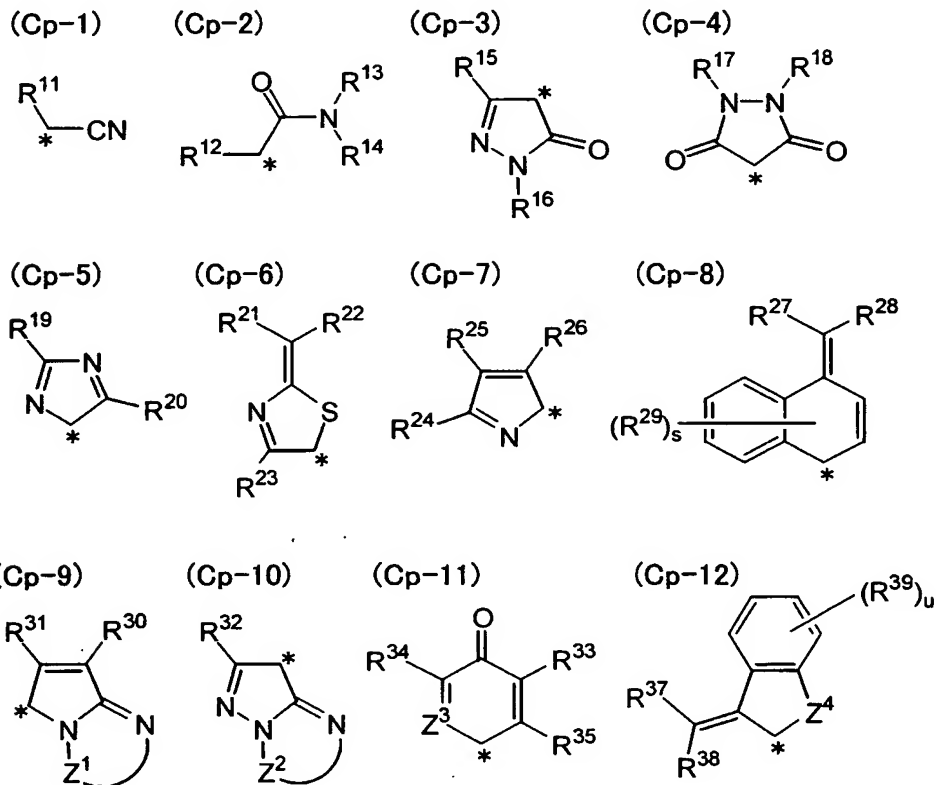
【請求項 1】 次の一般式(1)で表される解離性直接染料又はその塩を含有する染毛剤組成物。

【化 1】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。Xは、水酸基又は $-NH-SO_2-R^5$ を示し、 $R^5$ は、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。Aは、下記式(Cp-1)～(Cp-12)のいずれかで表される基を示す。これらの基は、可能な場合には置換基を有してもよい。〕

【化 2】



(式(Cp-1)～(Cp-12)において、\*は式(1)中の窒素原子と結合する位置を示す。

式(Cp-1)において、R<sup>11</sup>はシアノ基、アシル基、アリール基、ヘテロ環基又は  $-C(R^{101})=C(R^{102})-R^{103}$  を示し、R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>及びR<sup>103</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。ただし、R<sup>102</sup>とR<sup>103</sup>の少なくとも一方は、ハメットの $\sigma_p$ 値が0.1以上の電子吸引性基である。

式(Cp-2)において、R<sup>12</sup>はシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基又はヘテロ環基を示し、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-3)において、R<sup>15</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はシアノ基を示し、R<sup>16</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-4)において、R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-5)において、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-6)において、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、R<sup>23</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-7)において、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>及びR<sup>26</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。

式(Cp-8)において、R<sup>27</sup>及びR<sup>28</sup>は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、R<sup>29</sup>は置換基を示し、sは0～6の整数を示す。

式(Cp-9)において、R<sup>30</sup>及びR<sup>31</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示し、Z<sup>1</sup>はN-C=Nとともに6員環を形成するのに必要な原子団を示す。

式(Cp-10)において、R<sup>32</sup>は水素原子又は置換基を示し、Z<sup>2</sup>はN-C=Nとともに6員環を形成するのに必要な原子団を示す。

式(Cp-11)において、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 及び $R^{35}$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示し、 $Z^3$ は窒素原子又は $-C(R^{36})=$ を示し、 $R^{36}$ は水素原子又は置換基を示す。 $Z^3$ が $-C(R^{36})=$ であるとき、 $R^{34}$ と $R^{36}$ が結合して5員環又は6員環を形成してもよい。

式(Cp-12)において、 $R^{37}$ 及び $R^{38}$ は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、 $R^{39}$ は水素原子又は置換基を示し、 $u$ は0～4の整数を示し、 $Z^4$ は $-SO_2-$ 又は $-SO-$ を示す。) ]

【請求項2】 解離性直接染料(1)の $R^1$ 及び $R^2$ が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基又はカルバモイル基である請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 解離性直接染料(1)の $R^3$ 及び $R^4$ が、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいアシルアミノ基である請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

【請求項4】 解離性直接染料(1)の $X$ が水酸基であるか、又は $X$ が $-NH-SO_2R^5$ であって $R^5$ が置換基を有してもよいアルキル基である請求項1～3のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【請求項5】 解離性直接染料(1)の $A$ が、

式(Cp-1)において、 $R^{11}$ がシアノ基、アシル基、ヘテロ環基又は $-C(R^{101})=C(R^{102})-R^{103}$ である基、

式(Cp-2)において、 $R^{12}$ がシアノ基、アリール基又はヘテロ環基であり、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が水素原子、アルキル基又はアリール基であって、 $R^{13}$ と $R^{14}$ の少なくとも一方が水素原子である基、

式(Cp-3)において、 $R^{15}$ がアルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又は

シアノ基であり、 $R^{16}$ がアリール基又はヘテロ環基である基、

式(Cp-4)において、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ がアルキル基又はアリール基である基、

式(Cp-5)において、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ がアリール基又はヘテロ環基である基、

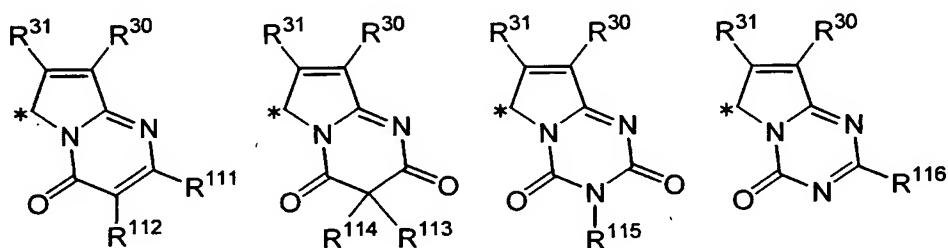
式(Cp-6)において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ がシアノ基、カルバモイル基又はアルコキシカルボニル基であり、 $R^{23}$ が水素原子又はアルキル基である基、

式(Cp-7)において、 $R^{24}$ が水素原子、アリール基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基であり、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ が水素原子、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基である基、

式(Cp-8)において、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ がシアノ基、カルバモイル基又はアルコキシカルボニル基であり、 $R^{29}$ がハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基であり、 $s$ が0～2の整数である基、

式(Cp-9)において、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ が水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基であり、 $Z^1$ が下記の環系を形成できる基である基、

### 【化3】

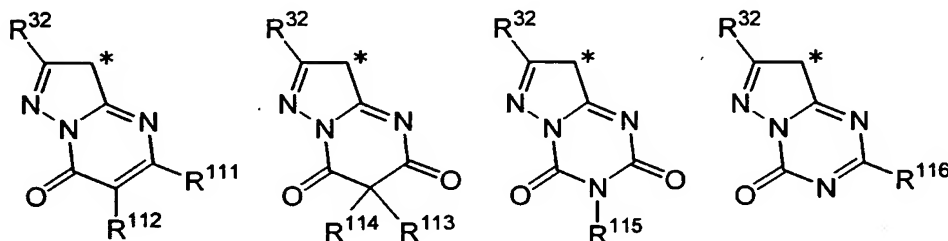


〔式中、 $R^{111}$ は水素原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基

、アルキルチオ基、アリールチオ基又はヘテロ環チオ基を示し、 $R^{112}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、カルバモイル基又はアルコキシカルボニル基を示し、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ は、独立して水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{115}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{116}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を示す。]

式(Cp-10)において、 $R^{32}$ が水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基であり、 $Z^2$ が下記の環系を形成できる基である基、

【化 4】



[式中、 $R^{111} \sim R^{116}$ は前記と同じ意味を示す。]

式(Cp-11)において、 $Z^3$ が $-C(R^{36})=$ であって $R^{36}$ が水素原子又はアシルアミノ基であり、 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ が水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアシルアミノ基であり、 $R^{35}$ が水素原子又はアルキル基である基、又は $Z^3$ が $-C(R^{36})=$ であって $R^{34}$ と $R^{36}$ が結合してベンゼン環（ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基が置換してもよい）を形成し、 $R^{33}$ がアシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、カルバモイル基又はスルファモイル基であり、 $R^{34}$ が水素原子である基、並びに

式(Cp-12)において、 $R^{37}$ 及び $R^{38}$ がシアノ基又はアルコキシカルボニル基で



あり、R<sup>39</sup>がハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基であり、uが0～2の整数であり、Z<sup>4</sup>が-SO<sub>2</sub>-である基、

から選ばれる基（これらの基は、可能な場合には置換基を有してもよい）である請求項1～4のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【請求項6】 解離性直接染料(1)のAが、式(Cp-1)、式(Cp-2)、式(Cp-3)、式(Cp-4)、式(Cp-7)、式(Cp-9)又は(Cp-11)で表される基である請求項1～5のいずれかに記載の染毛剤組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた染色力を有し、毛髪に対し極めて鮮明で広い範囲の色を付与することができ、経日による色落ちも少ない染毛剤組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

染毛剤は、使用される染料によって、又はメラニンの脱色作用を有するか否かによって、分類される。代表的なものとしては、アルカリ剤、酸化染料及び必要に応じてニトロ染料等の直接染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤からなる二剤式の永久染毛剤；有機酸又はアルカリ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染料を含有する一剤式の半永久染毛剤がある。

##### 【0003】

しかしながら、上記の永久染毛剤には、酸化染料によって得られる色調があまり鮮明でないという問題がある。また、種々の色調を得るため、酸化剤を用いた2剤式の染毛剤において、ニトロ染料やカチオン染料を用いることが試みられている（例えば、特許文献1、2参照）。しかしながら、ニトロ染料を用いた場合には、染毛直後は鮮やかではあるものの、経日での色落ちが著しく、色がくすみ易いという問題があり、カチオン染料を用いた場合には、酸化剤としての過酸化剤と混合すると分解し易い、アニオン性のポリマーと併用し難いといった問題が

あった。

【0004】

【特許文献1】

特開平6-271435号公報

【特許文献2】

特開2001-261535号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、染毛過程で染料が分解することなく、毛髪を鮮明な色調に強く染色することができ、日光、洗髪、汗、摩擦、熱に対して優れた抵抗力を有し、アルカリ剤及び酸化剤に対して安定であり、染色性が高く、経日で褪色しにくい染毛剤組成物及びこれを用いた染毛方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

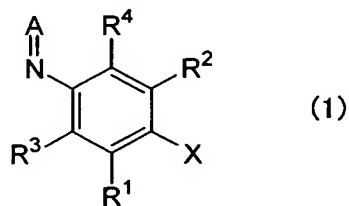
本発明者らは、下記一般式(1)で表される解離性直接染料を用いれば、上記要求を満たす染毛剤組成物が得られることを見出した。

【0007】

本発明は、次の一般式(1)で表される解離性直接染料又はその塩を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

【0008】

【化5】



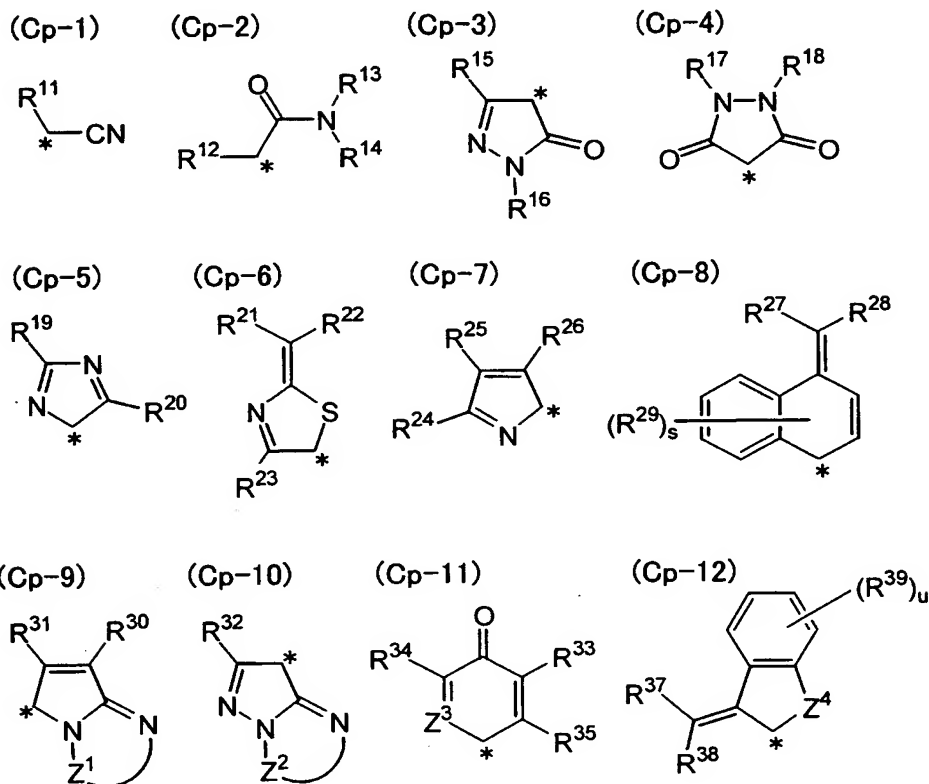
【0009】

〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。Xは、水酸基又は $-NH-SO_2-R^5$ を示し、 $R^5$ は、アルキル基、アリール基又

はヘテロ環基を示す。Aは、下記式(Cp-1)～(Cp-12)のいずれかで表される基を示す。これらの基は、可能な場合には置換基を有してもよい。

【0010】

【化6】



【0011】

(式(Cp-1)～(Cp-12)において、 $*$ は式(1)中の窒素原子と結合する位置を示す。

式(Cp-1)において、 $R^{11}$ はシアノ基、アシル基、アリール基、ヘテロ環基又は  $-C(R^{101})=C(R^{102})-R^{103}$ を示し、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 及び $R^{103}$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。ただし、 $R^{102}$ と $R^{103}$ の少なくとも一方は、ハメットの $\sigma_p$ 値が0.1以上の電子吸引性基である。

式(Cp-2)において、 $R^{12}$ はシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基又はヘテロ環基を示し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-3)において、 $R^{15}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキ

シ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はシアノ基を示し、 $R^{16}$ は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-4)において、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-5)において、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-6)において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、 $R^{23}$ は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示す。

式(Cp-7)において、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示す。

式(Cp-8)において、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、 $R^{29}$ は置換基を示し、 $s$ は0～6の整数を示す。

式(Cp-9)において、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示し、 $Z^1$ は $N-C=N$ とともに6員環を形成するのに必要な原子団を示す。

式(Cp-10)において、 $R^{32}$ は水素原子又は置換基を示し、 $Z^2$ は $N-C=N$ とともに6員環を形成するのに必要な原子団を示す。

式(Cp-11)において、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 及び $R^{35}$ は、それぞれ独立して水素原子又は置換基を示し、 $Z^3$ は窒素原子又は $-C(R^{36})=$ を示し、 $R^{36}$ は水素原子又は置換基を示す。 $Z^3$ が $-C(R^{36})=$ であるとき、 $R^{34}$ と $R^{36}$ が結合して5員環又は6員環を形成してもよい。

式(Cp-12)において、 $R^{37}$ 及び $R^{38}$ は、それぞれ独立してシアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示し、 $R^{39}$ は水素原子又は置換基を示し、 $u$ は0～4の整数を示し、 $Z^4$ は $-SO_2-$ 又は $-SO-$ を示す。) ]

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される一般式(1)で表される解離性直接染料は、フェノール性水酸基又はスルホンアミド基 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^5$ を有し、あるpH値以上でプロトンを解離して色相が変化し、所望の色相を与えるものである。ここで、解離性直接染料(1)は、分子内にカルボキシ基、スルホ基、第4級アンモニウム基等の中性で解離する基を含まないことが好ましい。

### 【0013】

一般式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ で表される置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。これらの置換基が更に置換可能な基である場合には、更に置換基を有してもよい。

### 【0014】

上記置換基の具体例（更に置換基を有する場合を含む）を下に示す。

- ・ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- ・アルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状の、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル）が挙げられる。
- ・アルケニル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状の、炭素数2～10、好ましくは

2～6のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル、プレニル、シクロペンテン-1-イル）が挙げられる。

・アルキニル基としては、炭素数2～10、好ましくは2～6のアルキニル基（例えば、エチニル、プロパルギル）が挙げられる。

・アリール基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリール基（例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル、3-クロロフェニル、2-アミノフェニル）が挙げられる。

・ヘテロ環基としては、炭素数1～12、好ましくは2～6の、芳香族性又は非芳香族性の、5又は6員のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基（例えば、1-ピラゾリル、1-イミダゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-チアゾリル、ベンゾチアゾール-2-イル、イソチアゾール-5-イル、ベンゾイソチアゾール-7-イル、オキサゾール-2-イル、ベンゾオキサゾール-2-イル、1,2,4-チアジアゾール-5-イル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、1,2,4-オキサジアゾール-5-イル、1,3,4-オキサジアゾール-2-イル、1,2,4-トリアゾール-3-イル、4-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリミジニル、キナゾリン-4-イル）が挙げられる。

・アルコキシ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状の、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、シクロペンチルオキシ、2-ブテン-1-イルオキシ、2-メトキシエトキシ）が挙げられる。

・アリールオキシ基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ）が挙げられる。

・シリルオキシ基としては、炭素数3～10、好ましくは3～6のシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）が挙げられる。

・ヘテロ環オキシ基としては、炭素数1～12、好ましくは2～6のヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）が挙げられる。

・アシルオキシ基としては、炭素数1～12、好ましくは1～8のアシルオキシ基

(例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ) が挙げられる。

・カルバモイルオキシ基としては、炭素数1~10、好ましくは1~6の、カルバモイルオキシ基(例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ) が挙げられる。

・アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素数2~10、好ましくは2~6のアルコキシカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルオキシカルボニルオキシ) が挙げられる。

・アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素数7~12、好ましくは7~10のアリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ) が挙げられる。

・アルキルアミノ基としては、炭素数1~10、好ましくは1~6のアルキルアミノ基(例えば、例えば、メチルアミノ、ジメチルアミノ) が挙げられる。

・アリールアミノ基としては、炭素数6~12、好ましくは6~8のアリールアミノ基(例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ) が挙げられる。

。

・ヘテロ環アミノ基としては、炭素数1~12、好ましくは2~6のヘテロ環アミノ基(例えば、イミダゾール-2-イルアミノ、ピラゾール-3-イルアミノ) が挙げられる。

・アシルアミノ基としては、炭素数1~10、好ましくは1~6のアルキルカルボニルアミノ基(例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ)、炭素数6~12、好ましくは6~8のアリールカルボニルアミノ基(例えば、ベンゾイルアミノ)、炭素数2~12、好ましくは2~6のヘテロ環カルボニルアミノ基(例えば、ピリジン-4-カルボニルアミノ、チオフェン-2-カルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、炭素数2~10、好ましくは4~8のイミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド) が挙げられる。

・アミノカルボニルアミノ基としては、炭素数1~12、好ましくは1~6のアミ

ノカルボニルアミノ基（例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ）が挙げられる。

- ・アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素数2～10、好ましくは2～6のアルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ）が挙げられる。

- ・アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素数7～12、好ましくは7～9のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、4-メトキシフェノキシカルボニルアミノ）が挙げられる。

- ・スルファモイルアミノ基としては、炭素数0～10、好ましくは0～6のスルファモイルアミノ基（例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイルアミノ）が挙げられる。

- ・アルキルスルホニルアミノ基としては、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキルスルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ）が挙げられる。

- ・アリールスルホニルアミノ基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールスルホニルアミノ基（例えば、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）が挙げられる。

- ・アルキルチオ基としては、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ）が挙げられる。

- ・アリールチオ基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールチオ（例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）が挙げられる。

- ・ヘテロ環チオ基としては、炭素数2～10、好ましくは2～6のヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）が挙げられる。

- ・スルファモイル基としては、炭素数0～10、好ましくは0～6のスルファモイル基（例えば、スルファモイル、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファ



ァモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル) が挙げられる。

- ・アルキルスルフィニル基としては、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル)が挙げられる。

- ・アリールスルフィニル基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールスルフィニル基(フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)が挙げられる。

- ・アルキルスルホニル基としては、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル)が挙げられる。

- ・アリールスルホニル基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル、p-クロロフェニルスルホニル)が挙げられる。

- ・アシル基としては、ホルミル基、炭素数2～10、好ましくは2～6のアルキルカルボニル基(例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル)、炭素数7～12、好ましくは7～9のアリールカルボニル基(ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイル)が挙げられる。

- ・アルコキシカルボニル基としては、炭素数2～10、好ましくは2～6のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル)が挙げられる。

- ・アリールオキシカルボニル基としては、炭素数7～12、好ましくは7～9のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、2-クロロフェノキシカルボニル、3-ニトロフェノキシカルボニル、4-t-ブチルフェノキシカルボニル)が挙げられる。

- ・カルバモイル基としては、炭素数1～10、好ましくは1～6のカルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)が挙げられる。

- ・アリールアゾ基としては、炭素数6～12、好ましくは6～8のアリールアゾ基

(例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ) が挙げられる。

・ヘテロ環アゾ基としては、炭素数1~10、好ましくは1~6のヘテロ環アゾ基(例えば、ピラゾール-3-イルアゾ、チアゾール-2-イルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ) が挙げられる。

・ホスフィノ基としては、炭素数2~12、好ましくは2~6のホスフィノ基(例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ) が挙げられる。

・ホスフィニル基としては、炭素数2~12、好ましくは2~6のホスフィニル基(例えば、ホスフィニル、ジエトキシホスフィニル) が挙げられる。

・ホスフィニルオキシ基としては、炭素数2~12、好ましくは2~6のホスフィニルオキシ基(例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジブトキシホスフィニルオキシ) が挙げられる。

・ホスフィニルアミノ基としては、炭素数2~12、好ましくは2~6のホスフィニルアミノ基(例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ) が挙げられる。

・シリル基としては、炭素数3~12、好ましくは3~8のシリル基(例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル) が挙げられる。

#### 【0015】

これらの置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が、更に置換可能な基である場合、更に置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基は、上で説明した基と同じ意味の基を示すが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の総炭素数の好ましい範囲は、上で説明した範囲を超えない。また2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

#### 【0016】

一般式(1)中、Xで表される $-NH SO_2 R^5$ において、 $R^5$ で表されるアルキル基、アリール基及びヘテロ環基の好ましい炭素数及び具体例は、 $R^1 \sim R^4$ で表される置換基の説明で挙げたものと同じである。

#### 【0017】

一般式(1)中、Aで表される基、すなわち式(Cp-1)～(Cp-12)で表される基において、R<sup>11</sup>～R<sup>39</sup>及びR<sup>101</sup>～R<sup>103</sup>で表される基の好ましい炭素数及び具体例は、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で表される置換基の説明で挙げたものと同じである。ただし、R<sup>102</sup>及びR<sup>103</sup>の少なくとも一方は、ハメットの $\sigma_p$ 値が0.1以上、好ましくは0.2以上の電子吸引性基である。ハメットの $\sigma_p$ 値が0.1以上の電子吸引性基としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、スルファモイル基、アルキルアミノスルホニル基、ジアルキルアミノスルホニル基、アシル基が挙げられる。これらのうち、塩素原子及び臭素原子が、染色の強度の観点から最も好ましい。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL.P. Hammettにより提唱された経験則であり、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えば、J.A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や、「化学の領域増刊」, 122号, 96～103頁, 1979年(南江堂)、Chemical Review, 91巻, 165頁～195頁, 1991年に詳しい。

#### 【0018】

次に、解離性直接染料(1)の好ましい範囲について説明する。

#### 【0019】

一般式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基及びカルバモイル基が好ましく、水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基及びカルバモイル基が更に好ましく、水素原子、塩素原子、アシルアミノ基、及びカルバモイル基が最も好ましい。

#### 【0020】

一般式(1)中、 $R^3$ 及び $R^4$ としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基及びアシルアミノ基が好ましく、水素原子、塩素原子、及びアルキル基が更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

### 【0021】

一般式(1)中、Xとしては、水酸基がより好ましく、Xが $-NH SO_2 R^5$ である場合には、 $R^5$ はアルキル基が好ましい。

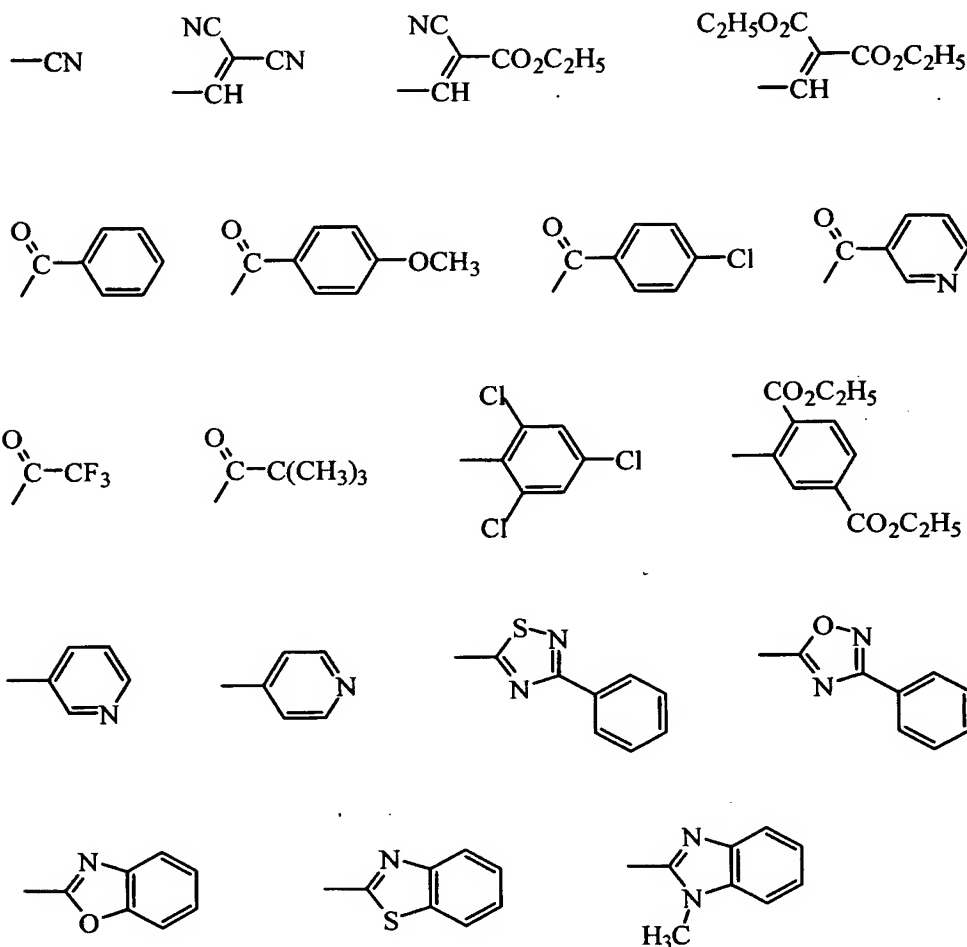
### 【0022】

一般式(1)中、Aとしては、下記のものが好ましい。

式(Cp-1)において、 $R^{11}$ としては、シアノ基、アシル基、ヘテロ環基及び $-C(R^{101})=C(R^{102})-R^{103}$ が好ましく、特に以下に示す基が好ましい。

### 【0023】

#### 【化7】



## 【0024】

式(Cp-2)において、 $R^{12}$ としては、シアノ基、アリール基及びヘテロ環基が好ましく、上で $R^{11}$ として特に好ましい具体例として挙げたシアノ基とヘテロ環基は、 $R^{12}$ としても好ましい。 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ としては、水素原子、アルキル基及びアリール基が好ましく、その少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。

## 【0025】

式(Cp-3)において、 $R^{15}$ としては、アルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基及びシアノ基が好ましく、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基及びシアノ基が更に好ましい。 $R^{16}$ としては、アリール基及びヘテロ環基が好ましく、アリール基が最も好ましい。

## 【0026】

式(Cp-4)において、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ としては、アルキル基及びアリール基が好ましい。

## 【0027】

式(Cp-5)において、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ としては、アリール基及びヘテロ環基が好ましく、アリール基が最も好ましい。

## 【0028】

式(Cp-6)において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ としては、シアノ基、カルバモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、シアノ基及びアルコキシカルボニル基が更に好ましい。 $R^{23}$ としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

## 【0029】

式(Cp-7)において、 $R^{24}$ としては、水素原子、アリール基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ としては、水素原子、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びシアノ基が好ましく、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基及びシアノ基が更に好ましい。

## 【0030】

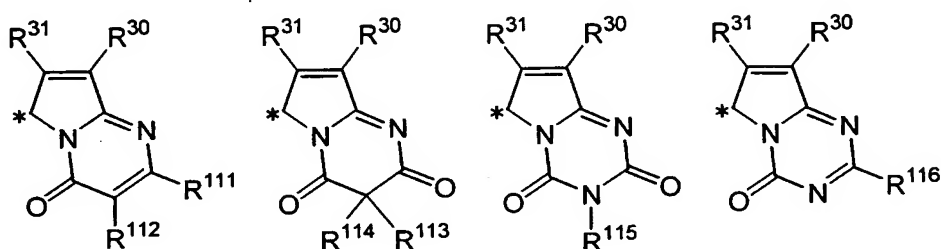
式(Cp-8)において、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ としては、シアノ基、カルバモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、 $R^{29}$ としては、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基が好ましく、 $s$ は0～2の整数が好ましい。

## 【0031】

式(Cp-9)において、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ としては、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びシアノ基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基及びシアノ基が更に好ましい。 $Z^1$ としては、下記の環系を形成できる基が好ましい。

## 【0032】

## 【化8】



## 【0033】

〔式中、 $R^{111}$ は水素原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はヘテロ環チオ基を示し、 $R^{112}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、カルバモイル基又はアルコキシカルボニル基を示し、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ は、独立して水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{115}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{116}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリー

ルアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を示す。]

#### 【0034】

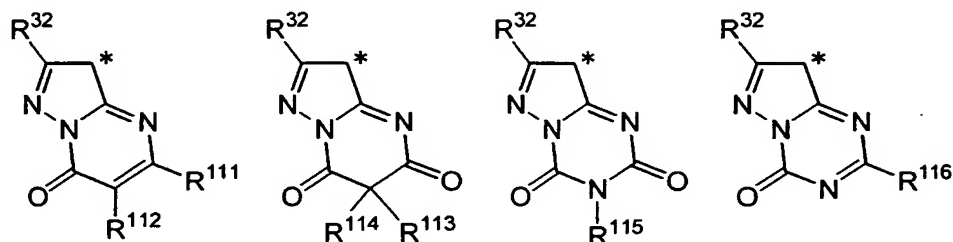
上記R<sup>111</sup>～R<sup>116</sup>の好ましい炭素数及び具体例は、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で表される置換基の説明で挙げたものと同じである。

#### 【0035】

式(Cp-10)において、R<sup>32</sup>としては、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びシアノ基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基及びシアノ基が更に好ましい。Z<sup>2</sup>としては、下記の環系を形成できる基が好ましい。

#### 【0036】

##### 【化9】



#### 【0037】

[式中、R<sup>111</sup>～R<sup>116</sup>は前記と同じ意味を示す。]

#### 【0038】

式(Cp-11)において、Z<sup>3</sup>としては-C(R<sup>36</sup>)=R<sup>33</sup>が好ましく、R<sup>36</sup>が水素原子又はアシルアミノ基であってR<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>が水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアシルアミノ基であり、R<sup>35</sup>が水素原子又はアルキル基である場合、並びに、R<sup>34</sup>とR<sup>36</sup>が結合してベンゼン環（ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基が置換してもよい）を形成し、R<sup>33</sup>がアシルアミ

ノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、カルバモイル基又はスルファモイル基であり、 $R^{34}$ が水素原子である場合が好ましい。

【0039】

式(Cp-12)において、 $R^{37}$ 及び $R^{38}$ としては、シアノ基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、 $R^{39}$ としては、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基が好ましく、 $u$ としては0～2の整数が好ましく、 $Z^4$ としては、 $-SO_2-$ が好ましい。

【0040】

解離性直接染料(1)のうち、Aが式(Cp-1)、式(Cp-2)、式(Cp-3)、式(Cp-4)、式(Cp-7)、式(Cp-9)又は(Cp-11)である場合が更に好ましく、Aが(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)又は(Cp-11)である場合が特に好ましい。

【0041】

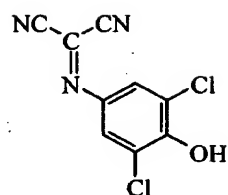
以下に、解離性直接染料(1)の好ましい具体例を示す。

【0042】

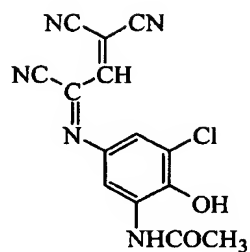


## 【化10】

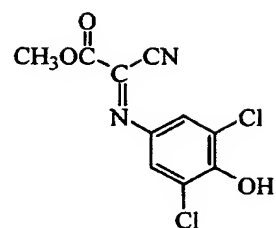
D-1



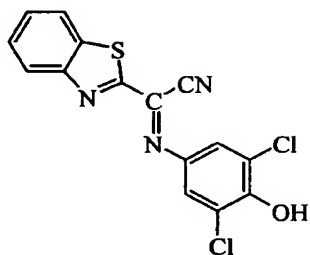
D-2



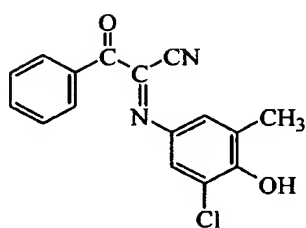
D-3



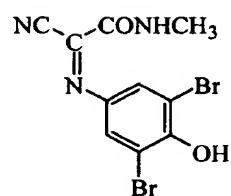
D-4



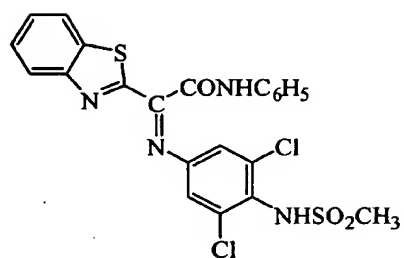
D-5



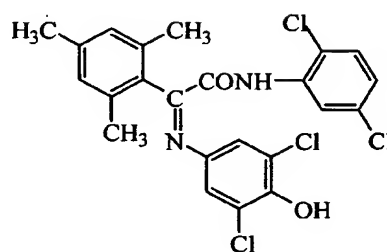
D-6



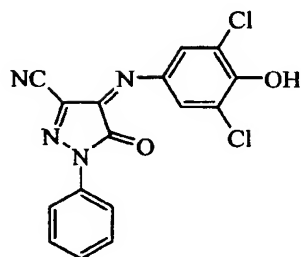
D-7



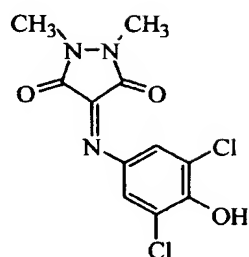
D-8



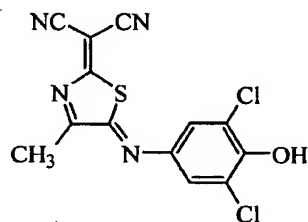
D-9



D-10



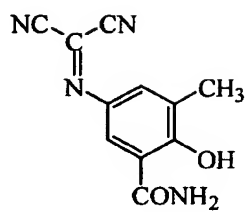
D-11



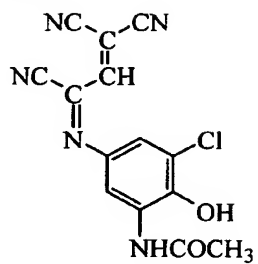
【0043】

## 【化 11】

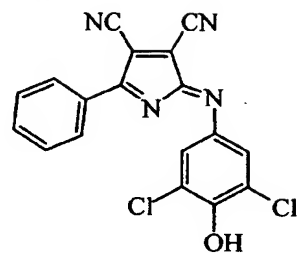
D-12



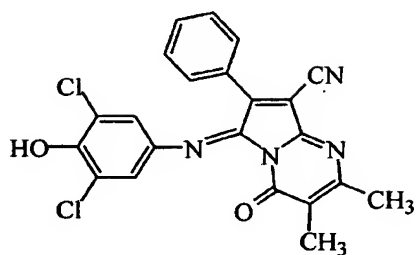
D-13



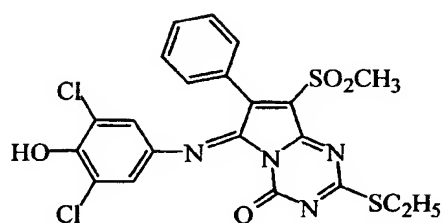
D-14



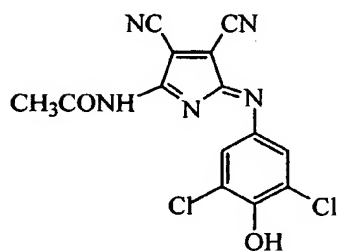
D-15



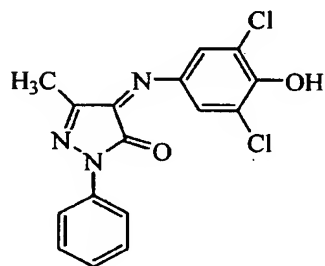
D-16



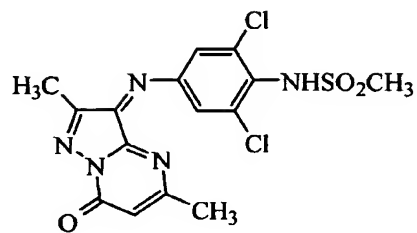
D-17



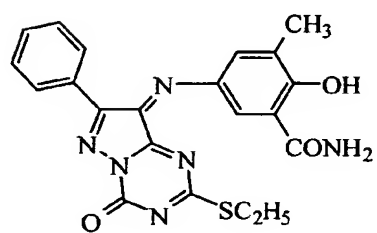
D-18



D-19



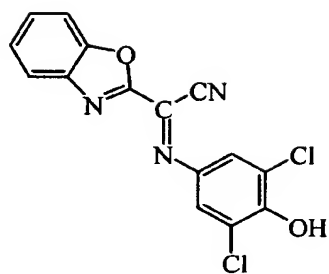
D-20



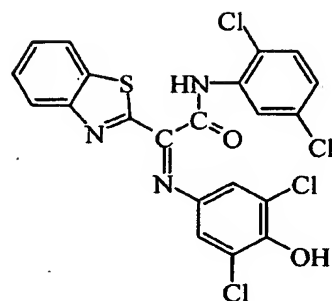
## 【0044】

【化 12】

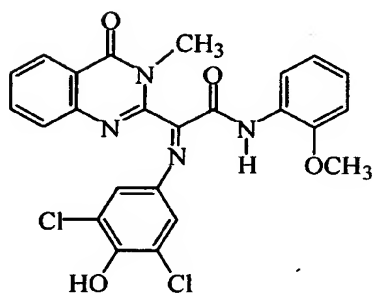
D-21



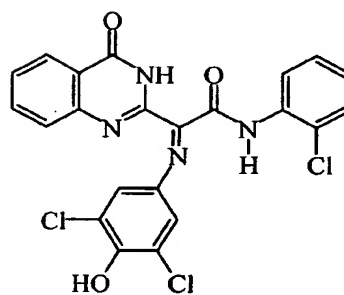
D-22



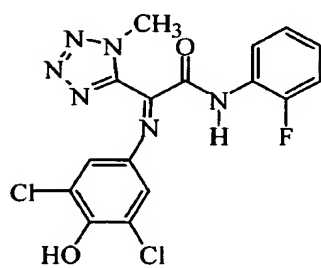
D-23



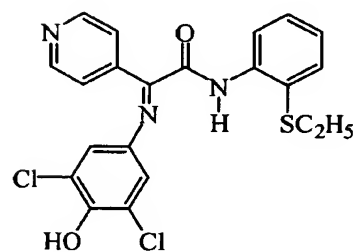
D-24



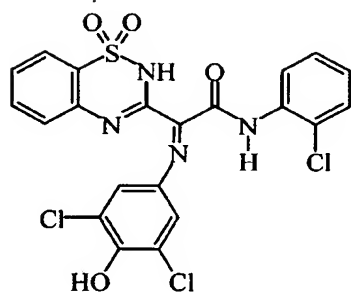
D-25



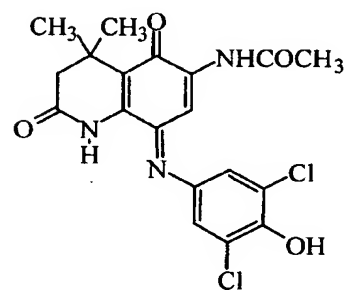
D-26



D-27



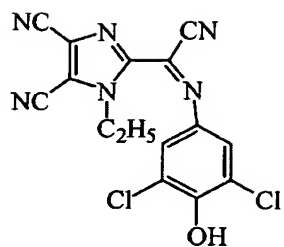
D-28



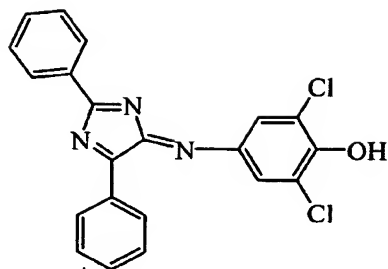
【0045】

## 【化13】

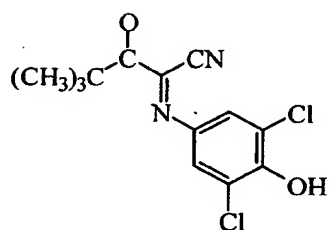
D-29



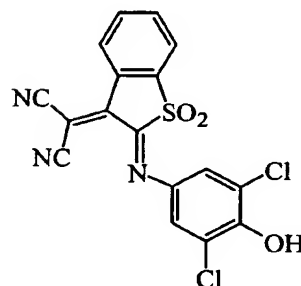
D-30



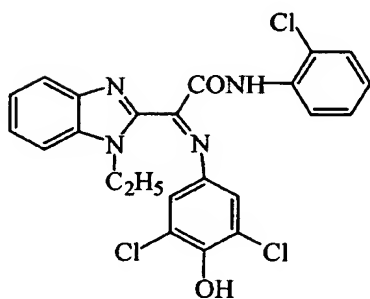
D-31



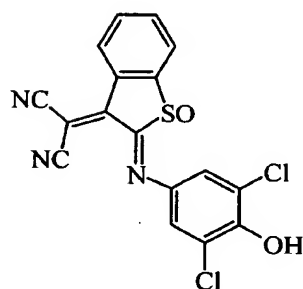
D-32



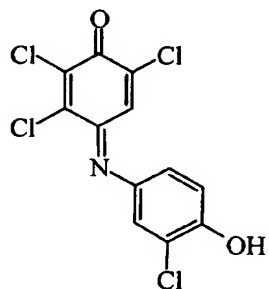
D-33



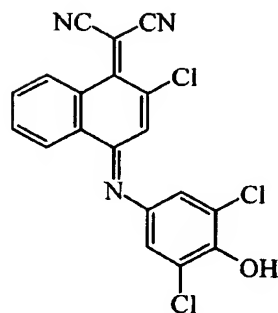
D-34



D-35



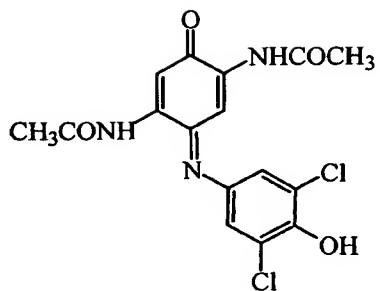
D-36



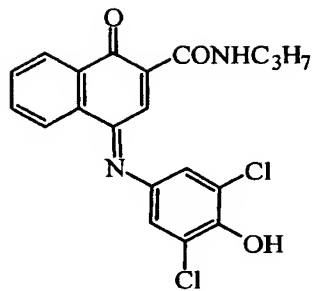
【0046】

【化 14】

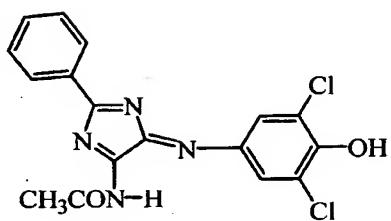
D-37



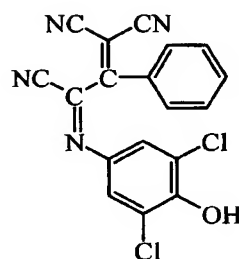
D-38



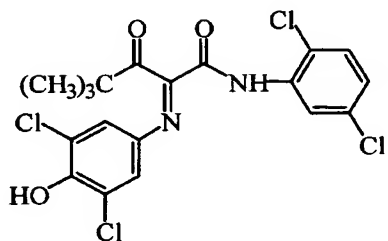
D-39



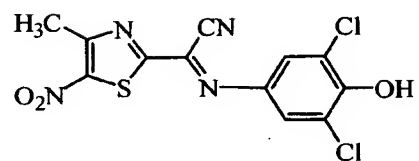
D-40



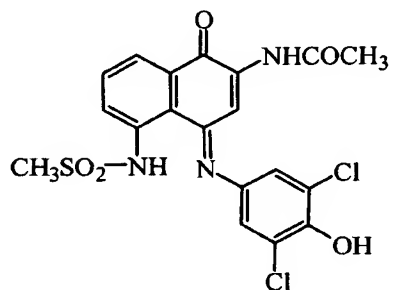
D-41



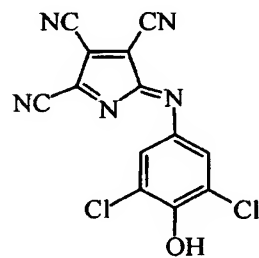
D-42



D-43



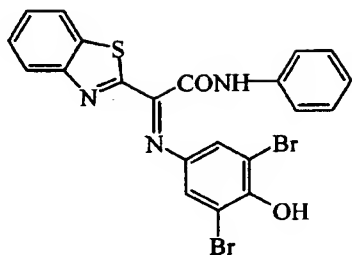
D-44



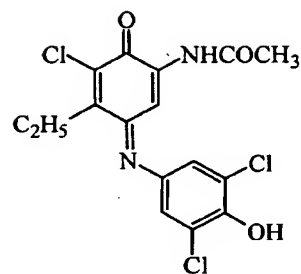
【0047】

## 【化15】

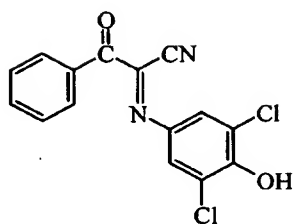
D-45



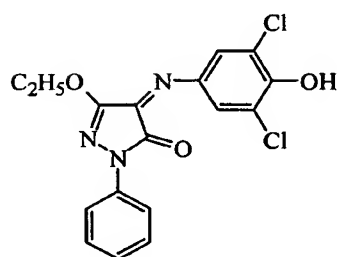
D-46



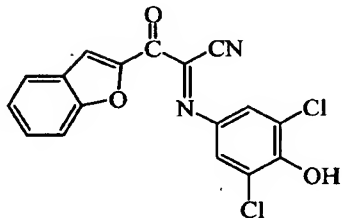
D-47



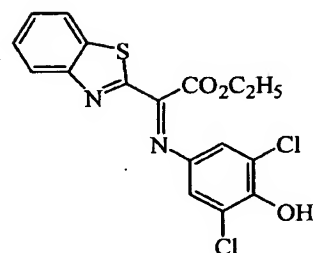
D-48



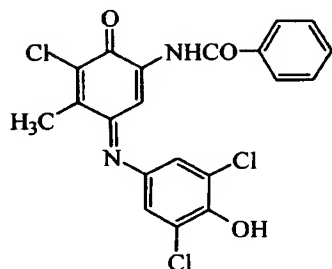
D-48



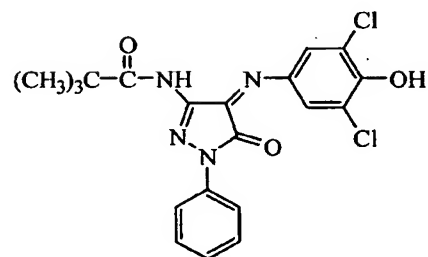
D-49



D-50



D-51



## 【0048】

解離性直接染料(1)は、有機若しくは無機酸の塩であってもよく、又は有機若しくは無機アルカリの塩であってもよい。有機若しくは無機酸としては、塩酸、

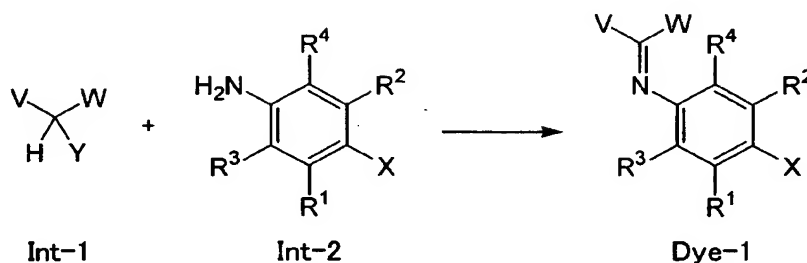
硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸及びクエン酸等が挙げられる。有機若しくは無機アルカリとしては、水酸化アンモニウム、水酸化2-エタノールアンモニウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等が挙げられる。

#### 【0049】

解離性直接染料(1)は、例えば下記スキームに従って合成することができる。すなわち、カプラー化合物であるInt-1 (Yは、水素原子、ハロゲン原子、又はアニオンとして離脱できる基) とp-アミノフェノール (又はp-スルホンアミドアニリン) 誘導体であるInt-2を、塩基及び酸化剤の存在下に縮合することにより、解離性直接染料(1)であるDye-1を得ることができる。(下記スキームのV-C-Wが式(1)のAに相当する。)

#### 【0050】

#### 【化16】



#### 【0051】

Int-1のようなカプラー化合物の合成は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野におけるカプラーについて述べた文献に記載された方法に従って行うことができる。すなわち、リサーチディスクロージャー40145 (1997年9月) の613頁から617頁に引用された文献、同37038 (1995年2月) の80頁から83頁に引用された文献に記載された方法を用いて行うことができる。

#### 【0052】

解離性直接染料(1)のpKa値は、毛髪着色性能及び得られる色の色持ちの観点から、好ましくは1.5～9、特に好ましくは2～8、最も好ましくは2～7.5である。なお、pKa値は、以下の方法によって求めることができる。まず試料をDMF/水 (体積比1:1) の溶液に溶解し、最終濃度を $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。得られた溶液のpHを1.0mol/L塩酸を用いて2に調整した後、この溶液を1.0mol/L水酸化ナ

トリウム水溶液を用いて滴定する。可視紫外吸収スペクトルの変化を記録し、回帰分析により変曲点を求める。

### 【0053】

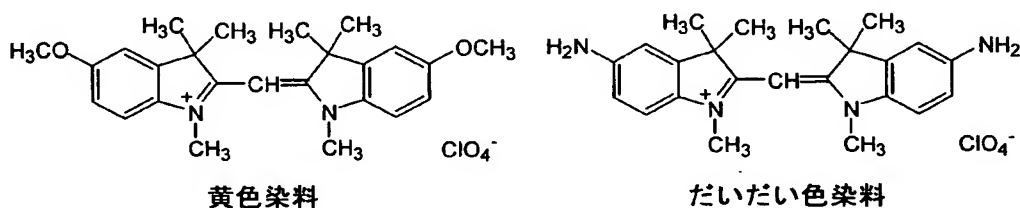
本発明の染毛剤組成物においては、解離性直接染料(1)以外に、他の直接染料又は酸化染料を組み合わせて用いることができる。

### 【0054】

他の直接染料としては、例えばベーシックブルー7 (C.I. 42595)、ベーシックブルー26 (C.I. 44045)、ベーシックブルー99 (C.I. 56059)、ベーシックバイオレット10 (C.I. 45170)、ベーシックバイオレット14 (C.I. 42515)、ベーシックブラウン16 (C.I. 12250)、ベーシックブラウン17 (C.I. 12251)、ベーシックレッド2 (C.I. 50240)、ベーシックレッド12 (C.I. 48070)、ベーシックレッド22 (C.I. 11055)、ベーシックレッド46 (C.I. 110825)、ベーシックレッド76 (C.I. 12245)、ベーシックレッド118 (C.I. 12251:1)、ベーシックイエロー28 (C.I. 48054)、ベーシックイエロー57 (C.I. 12719)；特開昭58-2204号公報、特開平9-118832号公報、特表平8-501322号公報及び特表平8-507545号公報に記載されているカチオン染料；下記式で表されるシアニン構造を有するメチン型カチオン染料などが挙げられる。

### 【0055】

#### 【化17】



### 【0056】

解離性直接染料(1)の含有量は、全組成（2剤式又は3剤式の場合は各剤の混合後。以下同じ。）中に0.0001～20重量%が好ましく、より好ましくは0.001～20重量%、更に好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%である。また他の直接染料を併用する場合には、解離性直接染料(1)と合計したときの



含有量が、全組成中に0.001~20重量%が好ましく、より好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.05~10重量%、特に好ましくは0.1~5重量%である。

#### 【0057】

解離性直接染料(1)は、通常の染毛剤で用いられるpH2~11の広い範囲で保存安定性に優れるため、本発明の染毛剤組成物は、上記範囲内の任意のpHで 사용할ことができる。しかし、pH5以上の範囲で使用するものが、染色性の点から好ましい。更には、アルカリ剤に対する解離性直接染料(1)の高い安定性から、本発明の染毛剤組成物は、高い染色性が得られるpH8以上、特にpH8~11で 사용할ことができ、長期間の保存後においても直接染料が分解することなく、高い染色性が維持される。

#### 【0058】

本発明の染毛剤組成物に用いられるアルカリ剤としては、例えばアンモニア；モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン又はこれらの塩等のアルカノールアミン；グアニジン炭酸塩等のグアニジウム塩；水酸化ナトリウム等の水酸化物などが挙げられる。アルカリ剤の含有量は、全組成中の0.01~20重量%が好ましく、更には0.1~10重量%、特に0.5~5重量%が好ましい。

#### 【0059】

解離性直接染料(1)は、酸化剤に対して極めて安定なので、酸化剤と混合した後に毛髪に適用することができる。換言すれば、解離性直接染料(1)を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤の2剤式にすることができる。この場合、染色と脱色が同時に行われ、より鮮やかな染色が得られる。

#### 【0060】

酸化剤としては、例えば過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸塩；過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩などが挙げられる。なかでも、毛髪に対する脱色性、解離性直接染料(1)の安定性及び有効性の点から、過酸化水素が特に好ましい。また、過酸化水素を他の酸化剤と組み合わせて用いることもできる。酸化剤の含有量は、全組成中の0.5~10重量%、特に1~8重量%が好ましい。

## 【0061】

解離性直接染料(1)を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤の混合割合は、容積比で2:1～1:3の範囲であるのが好ましい。

## 【0062】

本発明の染毛剤組成物においては、解離性直接染料(1)とともに、酸化染料を併用することもできる。このような併用により、酸化染料単独では得られない、極めて鮮明で強い染色が可能となる。酸化染料としては、酸化型染毛剤に通常用いられる公知の顕色物質及びカップリング物質が用いられる。

## 【0063】

顕色物質としては、例えばパラフェニレンジアミン、トルエン-2,5-ジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、N-メトキシエチル-パラフェニレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、1,3-ビス(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(4-アミノフェニル)アミノ)-2-プロパノール、PEG-3,2,2'-パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、パラメチルアミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、2-(2-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノール、オルトアミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-5-アセタミドフェノール、3,4-ジアミノ安息香酸、5-アミノサリチル酸、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノ-4-ヒドロキシピリミジン、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール等、及びその塩が挙げられる。

## 【0064】

また、カップリング物質としては、例えばメタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチルアミノ)アニソール、2,4-ジアミノ-5-メチルフェネトール、2,4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)トルエン、2,4-ジメトキシ-1,3-ジアミノベンゼン、2,6-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、2,4-ジアミノ-5-フルオロトルエン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、メタアミノフェノール、2-メチル-5-アミノフェ

ノール、2-メチル-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2,4-ジクロロ-3-アミノフェノール、2-クロロ-3-アミノ-6-メチルフェノール、2-メチル-4-クロロ-5-アミノフェノール、N-シクロペンチル-メタアミノフェノール、2-メチル-4-メトキシ-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2-メチル-4-フルオロ-5-アミノフェノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3,4-メチレンジオキシフェノール、2-ブロモ-4,5-メチレンジオキシフェノール、3,4-メチレンジオキシアニリン、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン、2,6-ジメトキシ-3,5-ジアミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-メチルアミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,6-ジアミノピリジン等、及びその塩が挙げられる。

#### 【0065】

これらの顕色物質及びカップリング物質は、それぞれ2種以上を併用することもでき、またそれらの含有量は、全組成中にそれぞれ0.01~20重量%、特に0.5~10重量%が好ましい。

#### 【0066】

本発明の染毛剤組成物には、更にインドール類、インドリン類等に代表される自動酸化型染料や、ニトロ染料、分散染料等の公知の直接染料を加えることもできる。

#### 【0067】

本発明の染毛剤組成物に、ポリオール類又はポリオールアルキルエーテル類、カチオン性又は両性ポリマー類、シリコーン類を加えると均一な染毛が得られるとともに、毛髪の化粧効果を改善することができ好ましい。

#### 【0068】

本発明の染毛剤組成物には、上記成分のほかに通常化粧品原料として用いられ

る他の成分を加えることができる。このような任意成分としては、炭化水素類、動植物油脂、高級脂肪酸類、有機溶剤、浸透促進剤、カチオン界面活性剤、天然又は合成の高分子、高級アルコール類、エーテル類、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、蛋白誘導体、アミノ酸類、防腐剤、キレート剤、安定化剤、酸化防止剤、植物性抽出物、生薬抽出物、ビタミン類、色素、香料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

#### 【0069】

本発明の染毛剤組成物は、通常の方法に従って製造でき、1剤式、アルカリ剤を含有する組成物と酸化剤を含有する組成物からなる2剤式、あるいはこれに過硫酸塩等の粉末状の酸化剤を加えた3剤式の形態とすることができる。2剤式又は3剤式の場合、直接染料(1)は、上記組成物の少なくとも1つに配合すればよい。本発明の染毛剤組成物は、1剤式の場合は直接毛髪に塗布することにより使用され、2剤式又は3剤式の場合は染毛時にこれらを混合し毛髪に塗布することにより使用される。

#### 【0070】

2剤式とする場合、典型的には、第1剤に解離性直接染料(1)と必要により酸化染料を配合し、アンモニア等のアルカリ剤でpHを8～12とする。一方、第2剤は過酸化水素を2～6重量%程度含有させ、リン酸等により弱酸性に調整する。3剤式とする場合には、過硫酸塩をタルク、デキストリン等の不活性物質や粘結剤と混合し、過硫酸塩を5～95重量%程度含有する粒状物とし、第1剤と第2剤との混合物に用時添加して用いる。

#### 【0071】

またその形態は、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等とすることができる。毛髪に適用する段階（2剤式又は3剤式の場合は混合後）における粘度は、2000～100000mPa・sが好ましい。ここで、粘度は、ブルックフィールド回転粘度計（No.5スピンドル、5rpm）を用いて20℃で測定した値である。

#### 【0072】

#### 【実施例】

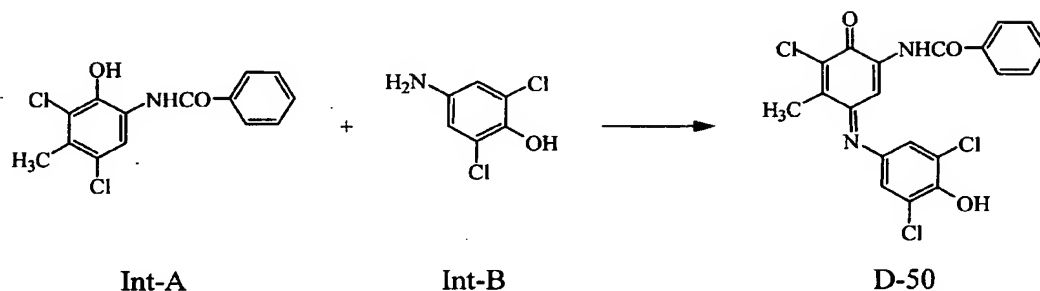
以下に、解離性直接染料(1)の具体的合成例を示す。

合成例 1 <例示化合物D-50の合成>

下記スキームにしたがって合成した。

【0073】

【化18】



【0074】

N-(3,5-ジクロロ-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ベンズアミド (Int-A) 2.9 g、市販の4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール (Int-B) 2.10 g、及びトリエチルアミン5.6mLを酢酸エチル100mL中に加え、室温で攪拌した。酢酸銀3.5 gを数回に分けて添加した後、3時間攪拌を続けた。この反応混合物を減圧濾過し、ヌッチェ上のケーキをアセトン200mLに加えて、攪拌下に1時間加熱還流し、熱時濾過した。濾液に濃塩酸1 mLを加え、減圧下に濃縮した。残渣にアセトニトリルと水を加えて分散し、析出した結晶を濾取した。得られた結晶を水でかけ洗いした後、風乾して2.47 gの例示化合物D-50を暗紫色結晶として得た(収率57%)。

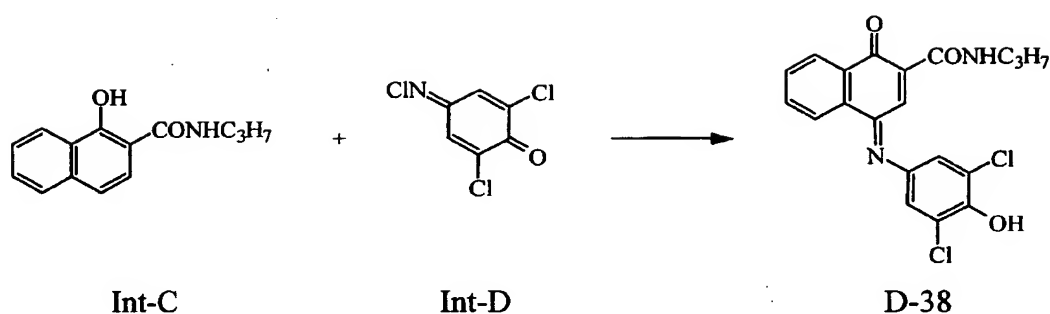
【0075】

合成例 2 <例示化合物D-38の合成>

下記スキームにしたがって合成した。

【0076】

## 【化19】



## 【0077】

N-プロピル-1-ヒドロキシ-2-ナフトアミド (Int-C) 2.37 g 及びトリエチルアミン 2.8 mL を酢酸エチル 50 mL 中に加え、室温で攪拌した。市販の2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド (Int-D) 2.20 g を数回に分けて添加した後、2時間攪拌を続けた。この反応混合物にアセトニトリル 30 mL と希塩酸 (濃塩酸 1.9 mL を水 10 mL で希釈) を添加して30分間攪拌した後、析出した結晶を減圧濾過し、水 50 mL、続いてアセトニトリル 20 mL でかけ洗いした。風乾して 2.5 g の例示化合物 D-38 を暗赤色結晶として得た (収率 62%)。

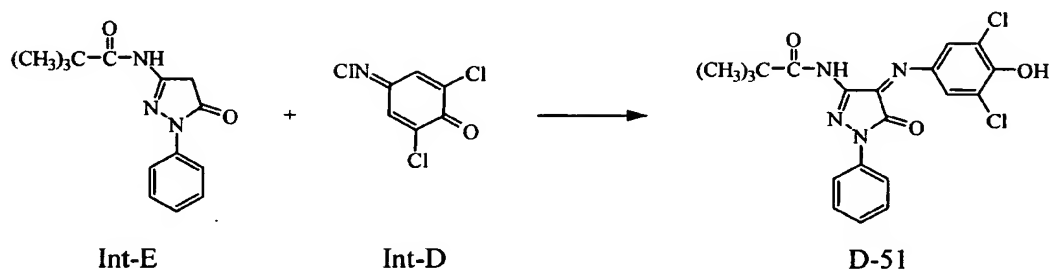
## 【0078】

合成例 3 <例示化合物 D-51 の合成>

下記スキームにしたがって合成した。

## 【0079】

## 【化20】



## 【0080】

N-(1-フェニル-5-ピラゾロン-3-イル)ピバロイルアミド (Int-E) 2.59 g 及びトリエチルアミン 2.8 mL を酢酸エチル 50 mL 中に加え、室温で攪拌した。市販の2,6

-ジクロロキノン-4-クロロイミド (Int-D) 2.20 g を数回に分けて添加した後、2 時間攪拌を続けた。この反応混合物に希塩酸を加えて抽出した。有機層を 2 回水洗した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: クロロホルム/酢酸エチル = 2 / 1 の混合溶媒) で精製した。溶出液を減圧濃縮し、残渣にアセトニトリル 10 mL を加えて結晶化した。析出した結晶を濾取し、少量のアセトニトリルでかけ洗いし、風乾して 0.44 g の例示化合物 D-51 を結晶として得た (収率 10%)。

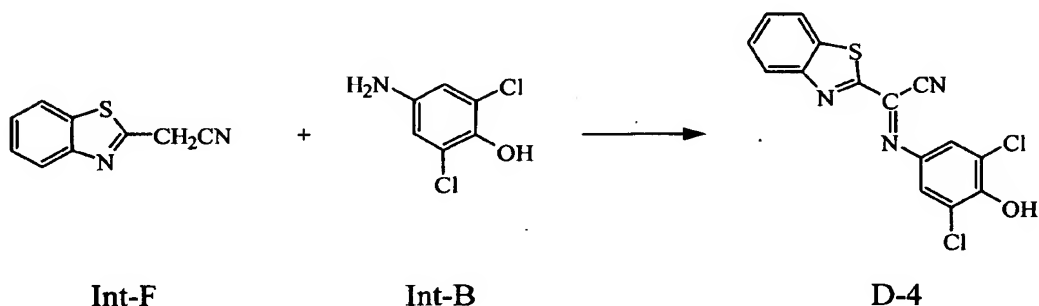
## 【0081】

## 合成例 4 &lt;例示化合物 D-4 の合成&gt;

下記スキームにしたがって合成した。

## 【0082】

## 【化 2 1】



## 【0083】

ベンゾチアゾール-2-イル-アセトニトリル (Int-F) 3.48 g、市販の 4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール (Int-B) 3.92 g、無水炭酸カリウム 16.6 g、酢酸エチル 60 mL、水 40 mL、及びエタノール 20 mL を混合し、室温で攪拌した。これに、過硫酸アンモニウム 11.0 g を 6 回に分けて 30 分間で添加し、2 時間攪拌を続けた。この反応混合物を減圧濾過し、ヌッチェ上のケーキを水 120 mL に加えて、室温で攪拌し、濃塩酸をゆっくり加えて酸性 (pH 試験紙で約 pH 3) にした。結晶を濾取し、水 60 mL でかけ洗いした後、風乾して 5.24 g の例示化合物 D-4 を黄褐色結晶として得た (収率 75%)。

## 【0084】

実施例 1 ~ 4

常法に従い、表 1 に示す泡状染毛剤を調製した。

【0085】

【表 1】

成分(重量%)	実施例			
	1	2	3	4
染料(D-50)	0.5	-	-	-
染料(D-38)	-	0.5	-	-
染料(D-51)	-	-	0.5	-
染料(D-4)	-	-	-	0.5
モノエタノールアミン	1	1	1	1
エタノール	15	15	15	15
プロピレングリコール	10	10	10	10
ポリオキシエチレン(20)オクチルドデシルエーテル	10	10	10	10
ポリオキシエチレン(9)トリデシルエーテル	3	3	3	3
ポリオキシエチレン(3)トリデシルエーテル	6	6	6	6
オレイン酸ジエタノールアミド	8	8	8	8
オレイルアルコール	2	2	2	2
塩化アンモニウム	適量*1	適量*1	適量*1	適量*1
LPG(4.0kg・cm)	10	11	12	12
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス

\*1: pH を 8.5 にする量

【0086】

上記泡状染毛剤を30℃で山羊毛に適用し、20分間の作用時間を置いて山羊毛を通常シャンプーで洗浄し、乾燥した。得られた染色毛の色調を観察した結果、いずれも染色性・シャンプー堅牢性は良好であった。

【0087】

実施例 5 ～ 9

常法に従い、表 2 に示す 2 剤式染毛剤を調製した。

【0088】



【表 2】

成分(重量%)		実施例				
		5	6	7	8	9
第1 剤	染料(D-50)	0.5	-	-	0.5	-
	染料(D-38)	-	-	0.5	-	-
	染料(D-51)	-	-	-	-	0.5
	染料(D-4)	-	0.5	-	-	-
	HC Red 3	-	-	0.2	-	-
	p-アミノフェノール	-	-	-	0.2	0.2
	p-アミノ-o-クレゾール	-	-	-	0.2	0.2
	アンモニア(28 重量%)	6	6	6	6	6
	エタノール	15	15	-	-	-
	プロピレングリコール	10	10	2	2	2
	ポリオキシエチレン(20)オクチルドデシルエーテル	10	10	-	-	-
	ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル	-	-	2	2	2
	ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル	-	-	2.5	2.5	2.5
	オレイン酸ジエタノールアミド	8	8	-	-	-
	オレイルアルコール	2	2	-	-	-
	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	-	-	1.5	1.5	1.5
	セタノール	-	-	1	1	1
	流動パラフィン	-	-	0.5	0.5	0.5
	塩化アンモニウム	適量*2	適量*2	適量*2	適量*2	適量*2
	亜硫酸ナトリウム	-	-	-	0.5	0.5
	エデト酸四ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
第2 剤	過酸化水素	6	6	6	6	6
	メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	リン酸	適量*3	適量*3	適量*3	適量*3	適量*3
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス

\*2:pHを9.8にする量      \*3:pHを3.5にする量

## 【0089】

第1剤1重量部に対し第2剤1重量部を混合した後、30℃で山羊毛に適用し、20分間の作用時間を置いて毛髪を通常シャンプーで洗浄し、乾燥した。得られた染色毛の色調を観察した結果、いずれも染色性・シャンプー堅牢性は良好であった。

## 【0090】

## 【発明の効果】

本発明の染毛剤組成物は、解離性直接染料(1)が非常に鮮やかであることから、優れた染色特性を有し、鮮やかな色調を毛髪に付与できる。また、本発明の染毛剤組成物は、洗髪、日光への曝露、汗、雨等の環境による影響に対して、高い持続性を有する。

## 【0091】

更に、本発明の染毛剤組成物は、解離性直接染料(1)が過酸化物に対して非常に安定であることから過酸化物を好適に併用でき、毛髪を脱色しながら鮮やかな色調を毛髪に付与できる。

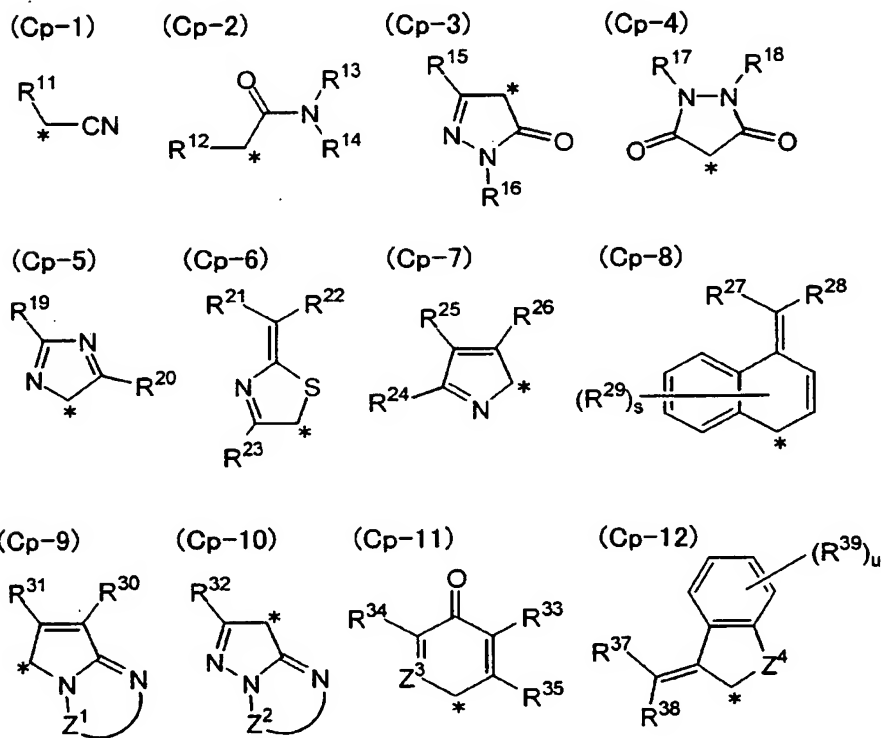
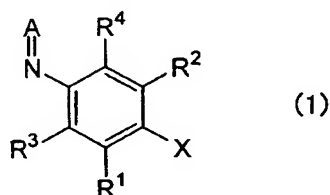
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 染毛過程で染料が分解することなく、毛髪を鮮明な色調に強く染色することができ、日光、洗髪、汗、摩擦、熱に対して優れた抵抗力を有し、アルカリ剤及び酸化剤に対して安定であり、染色性が高く、経日で褪色しにくい染毛剤組成物及びこれを用いた染毛方法を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)で表される解離性直接染料又はその塩を含有する染毛剤組成物。

## 【化1】



[R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はH又は置換基を示し、Xは水酸基又は-NHSO<sub>2</sub>R<sup>5</sup> (R<sup>5</sup>はアル

キル基、アリール基又はヘテロ環基)を示し、Aは式(Cp-1)～(Cp-12)のいずれかで表される基を示す。]

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 2
受付番号	5 0 2 0 1 3 8 0 9 7 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月13日

次頁無

特願 2002-269172

出願人履歴情報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月18日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社